

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年7月10日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/055938 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08J 5/18 // C08L 29:04 (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町二丁目2番2号 N Sビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13657
- (22) 国際出願日: 2002年12月26日 (26.12.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-395801
2001年12月27日 (27.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒531-6029 大阪府 大阪市 北区 大淀中一丁目1番88号 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北村 秀一 (KI-TAMURA, Shuichi) [JP/JP]; 〒567-0052 大阪府 茨木市 室山二丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内 Osaka (JP). 水谷 知由 (MIZUTANI, Tomoyoshi) [JP/JP]; 〒567-0052 大阪府 茨木市 室山二丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLY(VINYL ALCOHOL) BASED FILM

(54) 発明の名称: ポリビニルアルコール系フィルム

(57) Abstract: A poly(vinyl alcohol) based film which dissolves in water at 20 °C within 10 min, as defined in the specification, and exhibits a ratio (α/β) of the storage elastic modulus (α) at 20 °C in a dry atmosphere to the storage elastic modulus (β) at 20 °C in an atmosphere having a RH of 80 %. The poly(vinyl alcohol) based film has excellent solubility in cold water and is reduced in the change of appearance, and further exhibits excellent long-term durability with respect to the solubility in cold water.

(57) 要約:

20℃の水に10分以内で溶解するフィルムであって、かつ、該フィルムの20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率(α)と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)との比(α/β)が10以下であるポリビニルアルコール系フィルムであり、優れた冷水溶解性および高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないという優れた耐久性を有する。

明 細 書

ポリビニルアルコール系フィルム

技術分野

本発明は、冷水溶解性に優れたポリビニルアルコール（以下、PVAと略記することがある）系フィルムに関し、更に詳しくは、高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、かつ長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ない等の耐久性に優れる水溶性PVA系フィルムに関する。

背景技術

従来より、PVA系フィルムは、その水溶性を生かして、農薬や洗剤等の薬剤の包装（ユニット包装）材料、（水圧）転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・シードテープ・刺繍用基布等の一時的基材等に用いられている。中でも、農薬や洗剤等の薬剤のユニット包装は、使用時に一々計量する手間が省けるうえ、手を汚したりすることもないという利点がある。

これらに用いられる水溶性フィルムのPVAとしては、水溶解性、特に低温（冷）水溶解性を有するケン化度80～90モル％程度のPVAが一般的に用いられている。しかし、このような低ケン化度PVAのフィルムは、低温での溶解性がまだまだ不十分であり、特に、ユニット包装においてアルカリ性物質を内包する場合には、アルカリ性物質との接触でケン化が進み冷水溶解性が低下したり、湿度の影響により皺や伸び等のフィルム外観変化を起こしたりするといった問題などがある。

冷水溶解性を改良すべく、例えば特公昭43-1487号公報では、ケ

ン化度97モル%以上の高ケン化PVAとケン化度75～92モル%の低ケン化PVAと澱粉からなるPVA系フィルムが、特開昭63-168437号公報では、オキシアルキレン基、スルホン酸基、カチオン性基の少なくとも一種を含有するPVAを製膜してなるアルカリ性物質包装用PVAフィルムが、特開平10-60207号公報では、アニオン性基による変性率が2.0～40.0モル%の変性PVAと平均粒径が150 μ m以下の水不溶もしくは難溶性の微粉末とを含有してなる水溶性フィルムが、それぞれ提案されている。しかしながら、これらの水溶性フィルムは、冷水溶解性は改善されているものの、更なる速溶性が求められる用途においてはまだまだ満足のいくものではなく、また、高湿度下に放置した場合には皺や伸び等によるフィルムの外観変化が生じるなど依然として耐久性の問題を有しており、更なる改善が求められている。

そこで、本発明は、このような背景下において、冷水溶解性に優れ、更に高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、ユニット包装品を長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないといった耐久性に優れたPVA系フィルムを提供することを目的とするものである。

発明の開示

しかるに、本発明者等はいかかる課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、20℃の水に10分以内で溶解する溶解性を有するポリビニルアルコール系フィルムであって、かつ、該フィルムの20℃、乾燥雰囲気条件下での貯蔵弾性率(α)と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)との比(α/β)が10以下であるPVA系フィルムが上記目的に合致することを見出した。

しかして、本発明は、20℃の水に10分以内で溶解するポリビニルアルコール系フィルムであって、かつ、該フィルムの20℃、乾燥雰囲気条

件下での貯蔵弾性率 (α) と 20℃、80%RH 条件下での貯蔵弾性率 (β) との比 (α/β) が 10 以下であるポリビニルアルコール系フィルムを提供する。

本発明のフィルムは、好ましくは、ケン化度が異なる少なくとも 2 種の PVA 系樹脂 (A) を含有する樹脂組成物 [I] から製造される。また、さらに無機フィラー (B) を含有する樹脂組成物 [I] も好ましい。

尚、「20℃の水に 10 分以内で溶解する」というのは、フィルムを 5 cm×5 cm のサイズにサンプリングし、かかるサンプルを治具に固定して、1 リットルビーカーに入った 20℃の水 (1 リットル) 中に浸漬し、スターラーにより攪拌しながら、サンプルが溶解するまでの時間が 10 分以内であることをいい、ここで溶解とはかかるサンプルが視認できなくなることをいうが、このとき直径 1 mm 以下の不溶微粒子が分散している場合も本発明では溶解の意味に含めるものである。

また、「乾燥雰囲気」とは、水分率 1000 ppm 以下の状態のことをいい、更に、「貯蔵弾性率」とは、フィルムに特定周波数の振動を与えたときに測定される値で、本発明においては、調湿型粘弾性測定装置を用いて、① 20℃、乾燥雰囲気条件下で、測定周波数 2 Hz、-50～150℃まで昇温速度 3℃/min でフィルムを昇温しながら、連続的に貯蔵弾性率を測定して、20℃における測定値を貯蔵弾性率 (α) とし、② 20℃、80%RH 条件下で、測定周波数 2 Hz、10～50℃まで昇温速度 3℃/min でフィルムを昇温しながら、連続的に貯蔵弾性率を測定して、20℃における測定値を貯蔵弾性率 (β) とした。

発明を実施するための最良の形態

本発明の PVA 系フィルムは、20℃の水に 10 分以内で溶解する溶解性を有し、かつ、20℃、乾燥雰囲気条件下での貯蔵弾性率 (α) と 20

℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)との比(α/β)が10以下あることが必要である。貯蔵弾性率 α/β 比は、好ましくは8以下であり、好ましい下限は3以上である。冷水溶解性が10分より大きいと、例えばフィルムに包装した洗剤を使用して洗濯を行ったときに、洗剤が水中にうまく放出されなかったり、あるいはフィルムの一部が衣類に付着するなどの不都合が発生したり、ユニット包装を長期間保存すると水に溶解しなくなるなどの不都合が生じる。また、かかる貯蔵弾性率(α)と(β)の比(α/β)が10を越えると、ユニット包装品を長期間保存した場合、包装フィルムに皺が入ったり、ブロッキングを起こしたり、水溶性が低下するなどの問題が生じる。

上記貯蔵弾性率(α)は $10^6 \sim 10^8$ Paであることが好ましい。一方、上記貯蔵弾性率(β)は、上記貯蔵弾性率(α)の値において、 α/β が10以下となるような範囲であればよい。貯蔵弾性率(α)が 10^6 Pa未満では包装時のフィルム強度が不足し、内容物を充填する場合に用いられる自動充填機等の装置に耐えられなかったり、あるいは内容物の重量に耐えられないなどの不都合を生じ、 10^8 Paを越えるとフィルムを袋状に加工する場合にピンホールが発生したり、内容物を包装し輸送する場合などの衝撃でクラック等が生じ、内容物が外部へ漏れたりする傾向がある。

本発明において、上記規定範囲を満足するPVA系フィルムを製造する方法としては特に限定されないが、例えば、(1)ケン化度が異なる2種以上のPVA系樹脂を含有する樹脂組成物を製膜する方法、(2)無機フィラーを20℃の冷水に溶解するPVA系樹脂100重量部に対して1～50重量部含有してなる樹脂組成物を製膜する方法、(3)PVA系樹脂とPVA系樹脂以外の水溶性樹脂をブレンドして製膜する方法等が挙げられる。中でもコストなどの点から、(1)の方法が好ましく採用される。

(1)の方法を(2)および/または(3)の方法と併用してもよい。

以下、特に(1)の方法について具体的に説明する。

本発明で用いられるPVA系樹脂(A)は、特に限定されることなく、公知の方法で製造することができる。即ち、ビニルエステル系化合物を重合して得られたビニルエステル系重合体をケン化して得られるものである。

かかるビニルエステル系化合物としては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサティック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等があげられ、これらは単独または併用で用いられる。実用上は酢酸ビニルが好適である。

また、本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲において、ビニルエステル系化合物を他の単量体と共重合させることも可能である。かかる他の単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノまたはジアルキルエステル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテル

等のポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシエチレン（1-（メタ）アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル）エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等を挙げることができる。他の単量体の使用量は、通常、全単量体に対して50モル%未満、なかんずく20モル%以下である。

重合（または共重合）を行うに当たっては、重合方法に特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられるが、通常メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、乳化重合、懸濁重合も可能である。重合反応は、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの公知のラジカル重合触媒を用いて行われる。反応温度は35℃～溶媒沸点程度、更には40～80℃、特には50～80℃の範囲から選択される。

得られたビニルエステル系重合体をケン化するに当たっては、通常の方法に従って該重合体をアルコールに溶解してアルカリ触媒の存在下に行なわれる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の重合体の濃度は20～50重量%の範囲から選ばれる。

ケン化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属

の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒を用いることができる。かかる触媒の使用量はビニルエステルに対して1～100ミリモル当量にすればよい。尚、場合によっては、酸触媒によりケン化することも可能である。

本発明では、ケン化度が異なる2種以上のPVA系樹脂(A)を含有する樹脂組成物[I]からフィルムを製造するのが好ましい。ケン化度は、55～100モル%、好ましくは60～100モル%、さらに好ましくは70～100モル%から選ばれる。

ケン化度が異なる2種以上のPVA系樹脂(A)を用いる場合において、各々のPVA系樹脂のケン化度の差が3モル%以上、特には3～20モル%、更には5～18モル%であることが好ましい。なかでも、樹脂組成物[I]が、ケン化度の異なる2種のPVA系樹脂(A)からなり、かつケン化度の低い方のPVA系樹脂(a1)のケン化度とケン化度の高い方のPVA系樹脂(a2)のケン化度の差が3モル%以上、特には3～20モル%、更には5～18モル%であることが特に好ましい。かかるPVA系樹脂(a1)とPVA系樹脂(a2)のケン化度の差が3モル%未満では、フィルムの冷水溶解性と高湿度下における皺や伸びの抑制効果の両立が困難となる。

更に、本発明では、上記ケン化度の低い方のPVA系樹脂(a1)において、そのケン化度が55モル%以上、好ましくは60モル%以上、更に好ましくは70モル%以上で、かつ82モル%未満、好ましくは80モル%以下であることが好ましく、一方、上記ケン化度が高い方のPVA系樹脂(a2)のケン化度が82モル%以上、好ましくは88モル%以上であり、好ましくは99.99モル%以下であることが好ましい。PVA系樹脂(a1)のケン化度が55モル%未満では得られるフィルムの耐溶剤性が低下し、82モル%以上では冷水溶解性が低下し、PVA系樹脂(a2)

のケン化度が82モル%未満では高湿度下においてフィルムの強度が大幅に低下する。

また、PVA系樹脂(a1)およびPVA系樹脂(a2)の20℃における4重量%水溶液粘度については特に限定されないが、PVA系樹脂(a1)では、2~70mPa・s、更には2~60mPa・sであることが好ましく、PVA系樹脂(a2)についても、2~70mPa・s、更には2~60mPa・sであることが好ましい。PVA系樹脂(a1)の粘度が2mPa・s未満ではフィルムの機械強度が不足し、逆に70mPa・sを越えるとフィルム製膜時の水溶液粘度が高くなり、生産性が低下するなど実用上好ましくない。一方、PVA系樹脂(a2)についても同様に、その粘度が2mPa・s未満ではフィルムの機械強度が不足し、逆に70mPa・sを越えるとフィルム製膜時の水溶液粘度が高くなり、生産性が低下するなど実用上好ましくない。

また、PVA系樹脂(a1)とPVA系樹脂(a2)の含有割合については、特に限定されないが、その含有割合(a1)/(a2)を50/50~90/10(重量比)、特には55/45~80/20(重量比)とすることが好ましく、かかる含有割合が、50/50(重量比)未満では冷水溶解性が低下し、90/10(重量比)を越えると高湿度下において皺や伸びが発生しやすくなる。

PVA系樹脂(a1)およびPVA系樹脂(a2)からなる樹脂組成物[I]を製膜することにより、本発明のPVA系フィルムが得られるが、本発明では、樹脂組成物[I]が、上記ケン化度の異なる2種以上のPVA系樹脂(A)の他に、さらに無機フィラー(B)を含有することが好ましい。平均粒子径10μm以下の無機フィラーの配合によって、得られるPVAフィルムの冷水溶解性が向上する。

無機フィラー(B)は、平均粒子径1~10μmの粉体であることが好

ましく、平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満ではフィルムの冷水溶解性が向上せず、また、ブロッキング抑制効果が少なく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ を越えるとフィルムの外観が悪くなり商品価値が低下する。

上記無機フィラー（B）としては特に限定されず通常は無機フィラーおよびその他の無機粉末を用いることができ、例えばタルク、クレー、二酸化ケイ素、ケイ藻土、カオリン、雲母、アスベスト、石膏、グラファイト、ガラスバルーン、ガラスビーズ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ウイスキー状炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドーソナイト、ドロマイト、チタン酸カリウム、カーボンプラック、ガラス繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、加工鉱物繊維、炭素繊維、炭素中空球、ベントナイト、モンモリロナイト、銅粉、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸鉄、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アルミニウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、リン酸ナトリウム、クロム酸カリウム、クエン酸カルシウム等が挙げられる。

かかる無機フィラー（B）の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂（A）の合計 100 重量部に対して $0.1\sim 50$ 重量部であることが好ましく、特に好ましくは $0.5\sim 10$ 重量部である。かかる含有量が 0.1 重量部未満では冷水溶解性が向上せず、また、ブロッキング抑制効果が少なく、 50 重量部を越えるとフィルムの引張伸度が低下する。

本発明では更に、低温でのフィルムの可撓性やフィルム製造時の作業性等を向上する目的で、PVA系フィルムは可塑剤（C）を含有することが好ましい。かかる可塑剤（C）としては特に限定されず、PVA系フィルムに使用されている通常の可塑剤を使用することができ、例えば、グリセ

リン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、還元麦芽糖水あめ類、還元乳糖、還元水あめ（還元澱粉糖化物）、ソルビトール、マンニトール、キシリトール等が挙げられる。これらは単独または併用して用いられる。中でもトリメチロールプロパンが好適である。

可塑剤（C）の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂（A）の合計100重量部に対して0.1～50重量部であることが好ましく、特に好ましくは1～40重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満では可塑化効果が低く、50重量部を越えると経時的に可塑剤が表面よりブリードしやすくなる。

また本発明では、ブロッキング防止や機械強度の調整の目的で、樹脂組成物〔I〕に平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える、なかんずく $15\mu\text{m}$ 以上である澱粉を配合してもよい。かかる澱粉としては、生澱粉（トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等）；物理的変性澱粉（ α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）；酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）；化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）；化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）等が挙げられる。尚、化学変性澱粉誘導体のうちエステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉等、エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉等、カチオン化澱

粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物等、架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉等が挙げられる。中でも入手の容易さや経済性点から、生澱粉が好適である。

かかる澱粉の含有量は特に限定されないが、PVA系樹脂(A)の合計100重量部に対して0.1~40重量部であることが好ましく、特に好ましくは1~30重量部である。かかる含有量が0.1重量部未満ではブロッキング抑制効果が低く、また機械強度の改善効果も少なく、40重量部を越えるとフィルムの外観や引張伸度が大幅に低下する。

かくして本発明では、ケン化度の異なる2種以上のPVA系樹脂(A)、特に好ましくはケン化度が3モル%以上異なる2種のPVA系樹脂(a1)とPVA系樹脂(a2)を含有してなる樹脂組成物[I]、好ましくは更に無機フィラー(B)および/または可塑剤(C)を含有してなる樹脂組成物[I]を製膜(フィルム化)してPVA系フィルムが得られる。かかる製膜に当たっては、特に限定されることなく流延法等の公知の方法を採用することができる。

流延法による製膜について、より具体的に説明すれば、上記樹脂組成物[I](粉末)に水を加えて固形分濃度が10~50重量%(更には15~35重量%)の樹脂組成物[I]の水溶液を調製し、或いは、PVA系樹脂(A)(粉末)に水を加えて固形分濃度を10~50重量%(更には15~35重量%)に調整したPVA系樹脂水溶液に、さらに無機フィラー(B)、可塑剤(C)などの添加剤を加えて固形分濃度が10~50重量%(更には15~35重量%)の樹脂組成物[I]の水分散液を調製する。

かくして調製された水溶液または水分散液に、必要に応じて、界面活性

剤を、PVA系樹脂（A）の合計100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.3～5重量部配合してもよい。界面活性剤としては、たとえばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルノニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルモノエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル等があげられる。

かかる水溶液または水分散液をTダイ等のスリットを通過させ、表面温度が90～100℃程度の金属ロールや金属ドラムの表面に流延し、乾燥させて、必要に応じて熱処理をして本発明のPVA系フィルムを得ることができる。また、アプリケーションターを用いて、樹脂組成物〔I〕の水溶液または水分散液をポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンフィルム等のプラスチック基材あるいは金属基材上にキャストして、乾燥させてPVA系フィルムを得ることもできる。ここで、流延法について説明したが、本発明ではこれに限定されるものではない。

本発明のPVA系フィルムは、フィルムのガラス転移温度が20℃以下、特には-10～15℃、更には-5～10℃であることが好ましい。ガラス転移温度が20℃を越えると環境によるフィルムの機械強度の変化が大きくなる。PVA系フィルムのガラス転移温度を20℃以下とするに当たっては、可塑剤の種類および添加量、PVA系樹脂のケン化度、製膜時の熱処理温度、あるいはフィルム中の水分量を適宜調整することにより達成できる。

ここで、PVA系フィルムのガラス転移温度とは、調湿型粘弾性測定装置（アイティ計測制御（株）製、「DVA-225」）を用いて、20℃、乾燥雰囲気条件下で、測定周波数2Hz、-50～150℃まで昇温速度3℃/分でフィルムを昇温しながら、連続的に動的粘弾性を測定したときの主分散のピーク温度のことであり、「乾燥雰囲気」とは、先と同様、水分率1000ppm以下の状態のことをいう。

本発明のPVA系フィルムにおいては、その厚さは、用途により異なり一概に言えないが、5～100μm、特に10～80μmであることが好ましい。厚さが5μm未満ではフィルムの機械的強度が低下し、逆に100μmを越えると冷水での溶解速度が大幅に遅くなり、また製膜時の効率も低下する。

また、該フィルムの表面はプレーンであってもよく、あるいは該フィルムの片面或いは両面にエンボス模様や梨地模様等を施しておいても良い。

尚、本発明のPVA系フィルムには、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の水溶性高分子（ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、デキストリン、キトサン、キチン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等）や、防錆剤、着色剤などの通常の添加剤を含有させることも可能である。PVA系樹脂（A）と水溶性高分子（D）の配合割合（A/D）は、通常80/20～20/80（重量比）である。

かくして得られたPVA系フィルムは、冷水溶解性に優れ、更に高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少なく、各種用途の水溶性フィルムとして有用であり、農薬や洗剤等の薬剤の包装（ユニット包装）材料をはじめ、（水圧）転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・刺繍用基布等の一時的基材等の用途

にも利用することができる。中でも薬剤包装用途に非常に有用である。

薬剤包装用途として用いる場合には、本発明のPVA系フィルムは、充填する薬剤が、粉末は勿論のこと、常温において液体である薬剤（液体洗剤等）である場合にも好適に適用でき、特に液体である場合には本発明の効果が顕著に発揮される。

次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。なお、例中「%」、「部」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例 1

ケン化度72モル%、20℃における4%水溶液粘度6 mPa・sのPVA(a1)60部と、ケン化度98.5モル%、20℃における4%水溶液粘度5 mPa・sのPVA(a2)40部、二酸化ケイ素（平均粒子径6.4 μm）(B)2部、トリメチロールプロパン(C)20部、および水690部を混合して固形分15%の樹脂組成物[I]の水分散液を得た。

得られた樹脂組成物[I]の水分散液を、アプリケーションターを用いて、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にキャストし、その後90℃で10分間乾燥して、厚さ60 μmのPVA系フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、さらに、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率(α)は 4.0×10^7 Pa、20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)は 6.0×10^6 Paであり、その比(α/β)は6.7であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は6℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、以下の評価を行った。結果を表1に示す。

(初期冷水溶解性)

得られたPVA系フィルムを3 cm×5 cmのサイズにカットし、治具

に固定した。次に、1リットルピーカーに水1リットルを入れ、スターラーにより攪拌しながら水温を5℃に保ちつつ、治具に固定したフィルムにかかる水中に浸漬し、攪拌を続けながらフィルムが溶解するまでの時間（秒）を測定した。ここで溶解とはかかるフィルムが視認できなくなることを行い、このとき直径1mm以下の不溶微粒子が分散している場合も溶解の意味に含めるものである。

（耐久性）

①フィルム外観変化

得られたPVA系フィルムを6cm×9cmのサイズにカットした後、そのフィルムを2枚用意して、ヒートシーラーにより3辺をシールして袋を作製し、かかる袋にグリセリン40gを充填し、更にヒートシーラーにより密封した。これを27℃×80%RHの環境下に2週間放置した後、フィルムの外観変化（皺および伸び）を下記の基準で評価した。

○・・・皺や伸びがほとんど確認できなかった。

×・・・皺や伸びが明らかに確認できた。

②冷水溶解性

得られたPVA系フィルムから上記と同様にして袋を作製し、グリセリン40gを充填して密封し、これを27℃×80%RHの環境下に4週間放置した後、かかる袋から3cm×5cmのサイズにカットして1枚のフィルムを得、上記の初期冷水溶解性の評価と同様にして該フィルムが溶解するまでの時間（秒）を測定した。

実施例2

実施例1において、PVA系樹脂（a1）としてケン化度72モル%、20℃における4%水溶液粘度6mPa・sのPVAを70部、PVA系樹脂（a2）としてケン化度98.5モル%、20℃における4%水溶液粘度5mPa・sのPVAを30部使用した以外は同様に行い、PVA系

フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、さらに、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率(α)は 3.3×10^7 Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)は 4.3×10^6 Paであり、その比(α/β)は7.7であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は8℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

実施例3

実施例1において、PVA系樹脂(a1)としてケン化度72モル%、20℃における4%水溶液粘度6 mPa・sのPVAを70部、PVA系樹脂(a2)としてケン化度88モル%、20℃における4%水溶液粘度5 mPa・sのPVAを30部使用した以外は同様に行い、PVA系フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、さらに、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率(α)は 3.7×10^7 Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)は 7.2×10^6 Paであり、その比(α/β)は5.1であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は8℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

比較例1

ケン化度98.5モル%、20℃における4%水溶液粘度5 mPa・sのPVA(a2)100部、二酸化ケイ素(平均粒子径6.4 μ m)(B)2部、グリセリン(C)10部、および水635部を混合して固形分15%のPVA水溶液を調製した以外は実施例1と同様にしてPVA系フィ

ルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解しないものであり、更に、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率(α)は 1.2×10^9 Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)は 2.8×10^7 Paであり、その比(α/β)は42であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は25℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

比較例2

ケン化度72モル%、20℃における4%水溶液粘度6 mPa・sのPVA(a1)100部、二酸化ケイ素(平均粒子径6.4 μ m)(B)2部、グリセリン(C)10部、および水635部を混合して固形分15%のPVA水溶液を調製した以外は実施例1と同様にしてPVA系フィルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、さらに、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率(α)は 2.8×10^8 Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)は 4.4×10^6 Paであり、その比(α/β)は64であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は30℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

比較例3

実施例1において、PVA系樹脂(a1)としてケン化度72モル%、20℃における4%水溶液粘度6 mPa・sのPVAを60部、PVA系樹脂(a2)としてケン化度88モル%、20℃における4%水溶液粘度5 mPa・sのPVAを40部使用した以外は同様に行い、PVA系フィ

ルムを得た。

得られたPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解するものであり、さらに、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率(α)は 8.7×10^7 Pa、20℃×80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)は 8.3×10^6 Paであり、その比(α/β)は11であった。また、得られたPVA系フィルムのガラス転移温度は16℃であった。

得られたPVA系フィルムについて、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

表 1

	初期冷水溶解性 (秒)	耐久性	
		フィルム外観変化	冷水溶解性 (秒)
実施例 1	50	○	82
実施例 2	50	○	82
実施例 3	60	○	88
比較例 1	不溶	○	不溶
比較例 2	50	×	85
比較例 3	75	○	101

産業上の利用可能性

本発明のPVA系フィルムは、20℃の水に10分以内で溶解し得るフィルムであって、かつ、20℃、乾燥雰囲気下での貯蔵弾性率(α)と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)との比(α/β)が10以下であるため、冷水溶解性に優れ、更に高湿度下でのフィルムの外観変化が少なく、長期間保存しても冷水溶解性の低下が少ないといった効果を有し、各種用途の水溶性フィルムとして有用であり、たとえば農薬や洗剤等の薬剤の包装(ユニット包装)材料、(水圧)転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・刺繍用基布等の一時的基材等の用途に、中でも薬剤包装用途に有用である。

請求の範囲

1. 20℃の水に10分以内で溶解するポリビニルアルコール系フィルムであって、かつ、該フィルムの20℃、乾燥雰囲気条件下での貯蔵弾性率(α)と20℃、80%RH条件下での貯蔵弾性率(β)との比(α/β)が10以下であるポリビニルアルコール系フィルム。
2. フィルムのガラス転移温度が20℃以下である請求の範囲第1項記載のポリビニルアルコール系フィルム。
3. ケン化度が異なる2種以上のポリビニルアルコール系樹脂(A)を含有する樹脂組成物[I]を製膜してなる請求の範囲第1項または第2項記載のポリビニルアルコール系フィルム。
4. 樹脂組成物[I]が、ケン化度の異なる2種のポリビニルアルコール系樹脂(A)からなり、かつケン化度の低い方のポリビニルアルコール系樹脂(a1)のケン化度とケン化度の高い方のポリビニルアルコール系樹脂(a2)のケン化度の差が3モル%以上である請求の範囲第3項記載のポリビニルアルコール系フィルム。
5. ポリビニルアルコール系樹脂(a1)のケン化度が70モル%以上82モル%未満、ポリビニルアルコール系樹脂(a2)のケン化度が82モル%以上である請求の範囲第4項記載のポリビニルアルコール系フィルム。
6. ポリビニルアルコール系樹脂(a1)とポリビニルアルコール系樹脂(a2)の含有割合が50/50~90/10(重量比)である請求の範囲第4項または第5項記載のポリビニルアルコール系フィルム。
7. 更に、平均粒子径が1~10 μ mの無機フィラー(B)を含有する請求の範囲第1~6項のいずれかに記載のポリビニルアルコール系フィルム。

8. 更に、可塑剤（C）を含有する請求の範囲第 1 ～ 7 項のいずれかに記載のポリビニルアルコール系フィルム。
9. 請求の範囲第 1 ～ 8 項のいずれかに記載のポリビニルアルコール系フィルムおよび薬剤からなる薬剤包装体。
10. 充填する薬剤が常温において液体である請求の範囲第 9 項記載の薬剤包装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18//C08L29:04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08L29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-324096 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), Claims; page 3; Par. Nos. [0027] to [0028]; page 4, table 1 (Family: none)	1-6, 9, 10 7, 8
Y	JP 2-151639 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 11 June, 1990 (11.06.90), Claims; page 3, upper left column, line 14 to upper right column, line 1 (Family: none)	7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 March, 2003 (28.03.03)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2003 (15.04.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13657

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-152852 A (Kuraray Co., Ltd.), 31 August, 1984 (31.08.84), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 8-41427 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 9-302161 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2001-192011 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims (Family: none)	1-10
P,A	JP 2002-275339 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/18 // C08L29:04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/18 C08L29/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 9-324096 A (第一工業製薬株式会社) 1997. 1 2. 16, 特許請求の範囲, 第3頁【0027】-【0028】, 第4頁表1 (ファミリーなし)	1-6, 9, 10 7, 8
Y	JP 2-151639 A (日本合成化学工業株式会社) 199 0. 06. 11, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第14行-同頁右 上欄第1行 (ファミリーなし)	7, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 03. 03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹



4 J 9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 59-152852 A (株式会社クラレ) 1984. 08. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 8-41427 A (日本合成化学工業株式会社) 1996. 02. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 9-302161 A (日本合成化学工業株式会社) 199 7. 11. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2001-192011 A (日本合成化学工業株式会社) 2 001. 07. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
PA	J P 2002-275339 A (日本合成化学工業株式会社) 2 002. 09. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10